

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-049759

(43)Date of publication of application : 06.05.1981

(51)Int.Cl. C09D 3/727
C09D 5/02

(21)Application number : 54-124710

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1979

(72)Inventor : SUZUKI YUKIO
IWAZAWA NAOZUMI
WATANABE TADASHI

(54) WATER-DISPERSED COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: Titled composition, excellent in coating processability, water resistance and durability, and suitable for decorative finishing, which comprises a dispersion of a specified acrylic graft copolymer in water and an amino resin.

CONSTITUTION: (A) An unsaturated group-containing acrylic polymer of acid value ≤ 30 , obtained by the reaction of 100pts.wt. of a carboxy-functional acrylic polymer with 0.2W3pts.wt. of glycidyl group-containing unsaturated monomer in a hydrophilic organic solvent, is polymerized with (B) a monomer mixture of acid value 40W200, containing an α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, to form a carboxyl-, hydroxy- and amide-functional acrylic graft copolymer of acid value 15W 40 and of glass transition temperature $-10W70^{\circ}$ C. Then said copolymer is dispersed in an aqueous dispersing medium (containing 60W90wt% of water) after 50% or more of the carboxyl groups therein has been neutralized, and is then compounded with an amino resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—49759

⑬ Int. Cl.³
C 09 D 3/727
5/02

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
7167—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)5月6日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑮ 水分散型被覆用組成物

平塚市東八幡4丁目17番1号関
西ペイント株式会社技術本部内

⑯ 特 願 昭54—124710

⑰ 発 明 者 渡辺忠

⑱ 出 願 昭54(1979)9月29日

平塚市東八幡4丁目17番1号関
西ペイント株式会社技術本部内

⑲ 発 明 者 鈴木幸夫
平塚市東八幡4丁目17番1号関
西ペイント株式会社技術本部内

⑳ 出 願 人 関西ペイント株式会社
尼崎市神崎365番地

㉑ 発 明 者 岩沢直純

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外3名

明 細 書

1 発明の名称

水分散型被覆用組成物

2 特許請求の範囲

1. [I] (A) カルボキシ官能性アクリル系重合
体100重量部にグリンジル基含有不飽和単量体
0.2〜3.0重量部を親水性有機溶媒中で反応させ
て得られる酸価80以下の不飽和基含有アクリル
系重合体、と

(B) α, β-エチレン性不飽和カルボン酸と
他の共重合性不飽和単量体との、酸価が40〜
200の混合物、とを、

該成分(A)および成分(B)の少くとも一方にヒドロキ
シ官能性及び／又はアミド官能性を所持せしめ且
つ該成分(A)および成分(B)の酸価の差を25〜200
として、重合させて得られる酸価が15〜40及
びガラス転移温度が−10℃〜70℃であるカル

ボキシ官能性、及びヒドロキシ官能性及び／又は
アミド官能性アクリルグラフト共重合体を、該
カルボキシ基の少くとも50%を塩基性物質で
中和し、且つ水が全体の60〜90重量%占める
水性分散媒体中に分散してなるアクリルグラフト
共重合体の水分散化物と、

[II] アミノ樹脂

とを含有することを特徴とする水分散型被覆用組
成物。

2. (A) カルボキシ官能性アクリル系重合体100
重量部にグリンジル基含有不飽和単量体0.2〜
3.0重量部を親水性有機溶媒中で反応させて得ら
れる酸価80以下の不飽和基含有アクリル系重合
体、と

(B) α, β-エチレン性不飽和カルボン酸と
他の共重合性不飽和単量体との、酸価が40〜
200の混合物、とを、

該成分(4)および成分(5)の少くとも一方に自己硬化型のアミド官能性又は自己硬化型のアミド官能性及びヒドロキサン官能性を所持せしめ且つ該成分(4)および成分(5)の濃度の差を25~200として、重合させて得られる塗膜が15~40及びガラス転移温度が-10℃~70℃であるカルボキサン官能性及び自己硬化型アミド官能性を有するアクリルグラフト共重合体を、該カルボキシル基の少くとも50%を塩基性物質で中和し、且つ水が全体の60~90重量%占める水性分散媒体中に分散してなる自己硬化性アクリルグラフト共重合体の水分散化物を含有することを特徴とする水分散型被覆用組成物。

8 発明の詳細な説明

本発明は、新規な水分散型被覆用組成物に関する。さらに詳しくは、塗膜作業性、耐水性、耐久性に特に優れた性能を発揮する高度の美粧仕上げ

- 3 -

しかし、上記乳化重合法によつて水分散性樹脂を製造する場合、得られる樹脂の水分散液中には乳化剤が含有するため、それから得られる被膜は耐水性に劣るという欠陥がある。しかも水分散性樹脂に熱硬化性を付与するためにその樹脂の構成成分にヒドロキサン官能性、カルボキサン官能性などの官能性基を有する塩基性不飽和単量体を使用するが、これらの官能性基は水と親和性があるため樹脂中に不均一に分布し、架橋剤を用いて加熱硬化せしめた場合架橋の不均一が生じ、その結果得られる硬化塗膜は耐水性、耐薬品性、屋外耐候性などの性能に劣り塗膜としての基本性能に欠けるという欠点がある。

さらに、上記水分散性樹脂を用いた被覆用組成物は被覆物に塗膜したその塗膜の粘度上昇速度が非常に大きいため流動性が不十分で、そのため平滑性のある塗膜が得られない。また顔料の分散

- 5 -

特開昭56-49759(2)

に適した水分散型被覆用組成物に関する。

従来から水分散型被覆用組成物はいくつか知られているが、かかる水分散型被覆用組成物に使用されている水分散性樹脂は、一般には乳化剤を用いて重合性不飽和単量体を水中で重合させる乳化重合法にするか又は水分散化に必要量のカルボキシル基(通常酸価として60以上)を有する重合体を塩基性物質で中和して水性媒体に分散させる方法のいずれかによつて製造されている。

前者の乳化重合法により得られる水分散性樹脂は、水単独又は水と少量の親水性有機溶媒を用いて高固形分含有量の水分散液とすることができ、該水分散性樹脂を主成分とする被覆用組成物は塗膜粘度にかいても高い固形分含有量を示し、その結果日常、水性被覆用組成物の塗膜において大きな問題となつている「タレ」、「ワキ」を生じ難いという長所を有している。

- 4 -

性が悪いため光沢の優れた塗膜が得られないなどの理由により高度の美粧仕上げを目的とした用途に適さないという欠点があつた。

一方、後者のカルボキシル基含有重合体を塩基性物質で中和して水分散化する方法によつて得られる例えばアクリル系重合体の水分散化物を用いて水分散型被覆用組成物を調製した場合、このものは顔料の分散性及び塗膜液の流動性がともに良好であるため、光沢および平滑性の優れた塗膜を形成し美粧仕上げに適したものとなる。

しかし、上記方法によつて得られるアクリル系重合体の水分散化物は酸価が高いため塗膜の耐水性が劣つたり、また、粘度が高いためこれから調製した水分散型被覆用組成物を塗膜に適した粘度に調整した場合、その固形分含有量が著しく低下し塗膜時及び乾燥時に塗膜に「タレ」、「ワキ」などを生じるという大きな欠陥があつた。これら

- 6 -

の欠陥は水分散型被覆組成物中の水性分散媒体中に占める親水性溶媒を増加することにより防止することが可能であるが、そのためには親水性溶媒を水性分散媒体中で60重量%以上占めるような割合で使用する必要があり、これでは水性被覆物を使用する主要な利点である公害防止、省資源の観点から著しく価値の低いものになつていた。

そこで本発明者は、前記した「タレ」、「ワヤ」などの欠陥をもたらさず、光沢および平滑性に優れた塗膜を形成し、かつ公害防止、省資源の面からも価値のある水分散型被覆組成物を提供することを目的として鋭意研究を行なつた結果、カルボキシル官能性アクリル系重合体にグリシジル基含有不飽和単量体を反応させて得た酸価80以下の不飽和基含有アクリル系重合体に、酸価が40~200になるような α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と他の共重合性不飽和単量体の混

- 7 -

該成分(4)および成分(5)の少くとも一方にヒドロキシル官能性及び/又はアミド官能性を所持せしめ且つ該成分(4)および成分(5)の酸価の差を25~200として、重合させて得られる酸価が15~40及びガラス転移温度が-10℃~70℃であるカルボキシル官能性、及びヒドロキシル官能性及び/又はアミド官能性アクリルグラフト共重合体を、該カルボキシル基の少くとも50%を塩基性物質で中和し、且つ水が全体の60~90重量%占める水性分散媒体中に分散してなるアクリルグラフト共重合体の水分散化物と、

(B) アミノ樹脂

とを含有することを特徴とする水分散型被覆組成物が提供される。

さらに又、上記水分散型被覆組成物におけるアクリルグラフト共重合体の水分散化物が自己硬化性のN-アルコキシメタロールアクリルアミド

- 8 -

特開昭56-49759(3)

化合物を両反応成分の酸価が25~200の差を有する条件下で重合させて得られる、酸価15~40及びガラス転移温度-10℃~70℃を有するアクリルグラフト共重合体の水分散化物を主要樹脂成分として用いることにより上記の目的が容易に達成し得ることを見出し本発明を完成するに至つた。

かくして、本発明によれば、

(1) (A) カルボキシル官能性アクリル系重合体100重量部にグリシジル基含有不飽和単量体0.2~3.0重量部を親水性有機溶媒中で反応させて得られる酸価80以下の不飽和基含有アクリル系重合体(以下低酸価アクリル系重合体という)と

(B) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と他の共重合性不飽和単量体との、酸価が40~200の混合物、とを、

- 8 -

又はN-アルコキシメタロールアクリルアミド基官能性である場合には、アミノ樹脂成分(1)を用いずに本発明の目的とする水分散型被覆組成物を提供することができる。

以下、本発明の水分散型被覆組成物についてさらに詳細に説明する。

アクリルグラフト共重合体の水分散化物(1)低酸価アクリル系重合体(A)

本発明におけるアクリルグラフト共重合体を形成するために使用される低酸価アクリル系重合体は、カルボキシル官能性アクリル系重合体100重量部とグリシジル基含有不飽和単量体0.2~3.0重量部とを親水性有機溶媒中で好ましくは触媒の存在下で通常約0~約180℃、好ましくは約70~約150℃の反応温度において、約80分~約8時間、好ましくは約1~約5時間反応を待つることによつて製造することができる。

- 10 -

使用する親水性溶媒としては、上記反応中にゲル化が生じないように、生成する低酸価アクリル系重合体を溶解し且つ水と混和しうる溶媒を使用することが望ましい。特に水分散型被覆用組成物を得るに際し除去することなくそのまま使用できるものが良い。かかる溶媒としては、セロソルブ系溶媒（例えばエチレングリコール、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、カルビトール系溶媒（例えばジエチレングリコール、メチルカルビトール、ブチルカルビトールなど）、グリウム系溶媒（例えばエチレングリコールジメチルエーテルなど）、ジグリウム系溶媒（ジエチレングリコールジメチルエーテルなど）、アルコール系溶媒（例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、アミルアルコール、オクチルアルコールなど）、プロピレングリコール系溶媒（例えばプロピレ-

- 11 -

アクリル系重合体とグリシジル基含有不飽和単量体との合計量の約0.01〜約2.0重量%の割合で使用される。

さらに、上記反応に当つて反応系に必要に応じて重合禁止剤、例えばヒドロキノン、メトキシフェノール、*tert*-ブチルカテコール、ベンゾキノン等を加えて不飽和単量体及び生成物の重合を抑制するようにすることが有利である。

上記反応において用いられるグリシジル基含有不飽和単量体は、分子中に $-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{C}}-CH_2-$ で示されるグリシジル基を少なくとも1個、望ましくは唯1個とエチレン性不飽和結合を少なくとも1個、望ましくは1個のみを含有するものであり、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が含まれる。該グリシジル基含有不飽和単量体の使用量が0.2重量部未満では次に行なわれる得られる低酸

- 12 -

特開昭56-49759(4)

グリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチレンエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなど）、ジプロピレングリコール系溶媒（ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなど）などが単独又は混合して使用することができる。

上記反応に使用される触媒としては、例えば、トリメチルアンモニウムブロマイドなどの第4級アンモニウム塩類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第3級アルキルアミン類；ジメチルベンジルアミンなどのベンジルアミン類；ピリジン類；ジメチルエタノールアミンなどの第3級アルカノールアミン類等が挙げられ、これら触媒は、通常反応せしめられる上記カルボキシル官能性

- 12 -

低生成物のグラフト重合反応の進行が不十分で、安定なアクリルグラフト共重合体の水分散液が得られない。他方、3.0重量部を超えて使用すると以後のグラフト重合反応過程でゲル化を生じるようになる。

また、上記低酸価アクリル系重合体の調製に用いられるカルボキシル官能性アクリル系重合体は、カルボキシル官能性の他に、得られるアクリルグラフト共重合体〔1〕の硬化のために必要な官能性基であるヒドロキシル官能性及び／又はアミド官能性を同時に有することができる。しかしながら、このようなヒドロキシル官能性及びアミド官能性は必ずしも該カルボキシル官能性アクリル系重合体のみ付与させる必要はなく、後述する成分〔9〕に用いられる共重合性不飽和単量体に上記ヒドロキシル官能性又はアミド官能性を有する単量体を用いて、得られるアクリルグラフト共重合体に付与させて

- 14 -

もよく、且つ(4)及び(5)の両成分に該官能性基を付与させてもよい。

上記カルボキシル官能性アクリル系重合体を形成するために用いられる不飽和単量体は実質的には成分(4)で用いられる α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸及び共重合性不飽和単量体であり、これらの使用に際しては特に制約はなく最終製品としての水分散型被覆用組成物に望まれる性能に応じて広範に選択することができる。かかる不飽和単量体の具体例は次の成分(4)の説明において示す。

α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と他の共重合性不飽和単量体との混合物(4)

該成分(4)および上記成分(4)において用いられる α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸は、カルボキシル基が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子との間に付加適合性の二重結合を有する型の不飽和脂肪族モノ-又はポリカルボン酸で、炭

- 15 -

水素原子が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

また、もう一方の成分である他の共重合性不飽和単量体としては、特に制約がなく代表例を示せば次のとおりである。

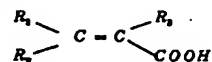
(a) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル：

例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の C_{1-18} アルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル

- 17 -

特開昭56-49759(5)

炭素原子を8〜8個、特に8〜8個含有し且つカルボキシル基を1又は2個有するものが適しており、下記一般式



式中、 R_1 は水素原子又は低級アルキル基を表わし、 R_2 は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシル基を表わし、 R_3 は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシル低級アルキル基を表わす、

で示されるものが包含される。上記式において、低級アルキル基としては炭素原子数4個以下のもの、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチルが好ましく、特にメチル基が好ましい。

かかる α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、

- 16 -

酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルコキシアルキルエステル；アリルアクリレート、アリルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルケニルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の C_{1-18} ヒドロキシアルキルエステル；ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチルアクリレート、メチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のモノ-又はジ-アルキルアミノアルキルエステル；アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルケニルオキシアルキルエステル、

- 18 -

(b) アクリル酸又はメタクリル酸のアミド：
N-メタロールアクリルアミド、*N*-メタロール
 メタクリルアミド、*N*-アルコキシメタロールア
 クリルアミド又は*N*-アルコキシメタロールメ
 タクリルアミド（例えば*N*-イソブトキシメタロー
 ルアクリルアミド、*N*-イソブトキシメタロール
 メタクリルアミドなど）、

(c) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、
 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 β -クロ
 ルスチレン、ビニルピリジン、

(d) ポリオレフィン系化合物：例えば、ブ
 ジエン、イソブレン、クロロブレン、

(e) その他：アクリロニトリル、メタクリ
 ロニトリル、メチルイソブチルアクリレート、など。

これらの不飽和単量体は所望の物性に応じて適
 宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、或い
 は2種又はそれ以上組合わせて使用することがで



- 19 -

一方、最終的に得られるアクリルグラフト共重
 合体〔1〕にヒドロキシ官能性及び／又はアミド
 官能性を付与するために、必須成分として用いら
 れる助剤共重合性不飽和単量体(a)中のアクリル酸
 又はメタクリル酸のC₁₈、ヒドロキシアルキルエ
 ステル及び(b)のアクリル酸又はメタクリル酸のア
 ミドの使用量は、該アクリルグラフト共重合体
 〔1〕を構成する不飽和単量体成分の5〜80重
 量％、好ましくは10〜80重量％を占めるよう
 な割合である。

また、得られるアクリルグラフト共重合体の硬
 化性を向上せしめるために、該重合体に5重量％
 以内の範囲で触媒能を有する不飽和単量体、例
 えば2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスル
 ホン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート又はヒ
 ドロキシアルキルメタクリレートのモノリン酸エ
 ステル等を使用することもできる。



- 21 -

きる。

上記した α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸
 の使用量は、成分(a)のカルボキシ官能性アクリル
 系重合体においては、グリシジル基含有不飽和単
 量体を反応させて得られる不飽和基含有アクリル
 系重合体の酸価が80以下になるような量である。
 他方、成分(b)においては α 、 β -エチレン性不飽
 和カルボン酸と共重合性不飽和単量体の混合物が
 酸価で40〜200、好ましくは45〜200の
 値を示すような割合で使用される。

成分(b)の酸価が40未満であると得られるア
 クリルグラフト共重合体の親水性が十分でなく、水
 に分散しないか、あるいは分散しても非常に不安
 定なものになる。他方、酸価が200を超すと、
 得られるアクリルグラフト共重合体の親水性が非
 常に大きくなって水分散液の粘度が高くなり、か
 つ耐水性に劣る欠点が生じる。



- 20 -

重 合

本発明に従えば、上記の低酸価アクリル系重合
 体(a)と、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と
 共重合性不飽和単量体との混合物(b)とが重合せし
 められる。その結果、上記単量体混合物(b)の単量
 体相互の重合と共に、該単量体及び／又は該単量
 体の混合物と低酸価アクリル系重合体(a)との間の
 反応により最終的にアクリルグラフト共重合体〔1〕
 が生成する。

上記の重合反応は、上記両反応成分(a)及び(b)の
 酸価が25〜200、好ましくは80〜200の
 差を有する条件下で、例えばそれ自体公知の溶液
 重合法に従い、適当な重合触媒の存在下に約60
 〜約180℃の温度で行なわれる。ここで成分(a)
 と成分(b)の酸価の差が25より小さい場合、得ら
 れるアクリルグラフト共重合体を水に分散した場
 合、分散が十分でなく、安定性のある分散液が得



- 22 -

られない。

また、両反応成分(4)及び(5)の使用割合は、得られるアクリルグラフト共重合体が15~40の酸価及び-10℃~70℃のガラス転移温度を有する限り制限はないが、一般的には低酸価アクリル系重合体(4)対 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と共重合性不飽和単量体との混合物(5)との割合は重量比で95/5~40/60の範囲とすることができ。

かくして得られるアクリルグラフト共重合体の酸価15~40、好ましくは15~30及びガラス転移温度-10℃~70℃、好ましくは-10~50℃を有するものである。該アクリルグラフト共重合体の酸価が15より小さい場合には安定な水分散液を得ることが不可能であり、他方40を超すと得られる水分散液の粘度が高くなり、耐水性も劣る。また、ガラス転移温度が-10℃未満

- 28 -

用される。

かくして生成せしめたアクリルグラフト共重合体はそのまま又は所量を留去した後、水分散化される。この水分散化は常法により、例えば該重合体中に存在するカルボキシル基を従来公知の塩基性物質の中和剤で中和処理して該カルボキシル基の少なくとも50%を中和し、水が全体の60~90重量%を占める水性分散媒体中に分散することによつて行なわれる。用いうる中和剤としては例えば、アンモニア、アミン、アルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。該アミンとしては第1級、第2級又は第3級のアルキルアミン；第1級、第2級又は第3級のアルカノールアミン；およびシクロアルキルアミン等が使用できる。また、アルカリ金属の水酸化物としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが使用できる。

このように水分散化された前記アクリルグラフト共重合体(1)はそのまま本発明の水分散型被覆用組成物における被覆形成成分として使用される。

図 28

- 28 -

特開昭56-49759(7)

では形成される塗膜が軟かすぎる。他方50℃を超した場合には塗膜が硬くなり脆性用に適した塗膜が得られない。

アクリルグラフト共重合体の数平均分子量は、使用目的に応じ広範の値をとり得るが通常約5000~約100,000の範囲が好適である。上記重合反応における分子量の調節は、通常ラジカル重合で行なわれる方法、例えばメルカプタン、四塩化炭素等の連鎖移動剤の使用、重合触媒の種類及び量、重合温度、有機溶媒の種類及び量の選択によつて行なわれる。

上記成分(4)と成分(5)との重合反応に使用される重合触媒としては、例えば、アゾ系化合物、ペーオキサイド系化合物、スルフィド類、スルフィン類、スルフィン酸類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物、レドックス系および電離性放射線等の通常のラジカル重合に使用できるラジカル開始剤が使用される。

- 24 -

ト共重合体(1)はそのまま本発明の水分散型被覆用組成物における被覆形成成分として使用される。

アミノ樹脂(II)

本発明の水分散型被覆用組成物において架橋剤として用いられるアミノ樹脂としては、通常公知のメラミンホルムアルデヒド樹脂およびその誘導体、尿素ホルムアルデヒド樹脂、グアナミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、アセトグアナミンホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。これらのアミノ樹脂はアクリルグラフト共重合体が自己硬化性を有さない場合には用いる必要があるが、自己硬化性を有する場合には用いなくても良い。

水分散型被覆用組成物

本発明の水分散型被覆用組成物は、アクリルグラフト共重合体の水分散化物(1)と必要により

図 29

- 26 -

アミノ樹脂〔Ⅱ〕からなる混合物を主成分としてなるものであり、該成分〔Ⅰ〕対〔Ⅱ〕の混合割合は、樹脂固形分の重量比で一般に95/5～65/35、好ましくは90/10～65/35の範囲とすることができる。上記2成分の混合はそれ自体公知の方法に従い、例えば成分〔Ⅰ〕の水分散液に成分〔Ⅱ〕を添加して混拌混合することにより行なうことができる。

かくして得られる水分散液被覆用組成物には、必要に応じて各種の無機及び有機顔料を加えることができる。顔料を添加する方法としては、アクリルグラフト共重合体の水分散液に直接添加してデイスパー、ペブルミル、スチールボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどの分散機によつて分散する方法、アクリルグラフト共重合体の中和前の有機溶媒溶液に添加して上記分散機で分散する方法、アミノ樹脂溶液に添加して

- 27 -

に放出する溶媒量が少なく無公害型である。等の特徴を有し工業用途料として非常に有用なものである。

次に実施例により本発明をさらに説明する。なお、実施例中「部」及び「%」は特に断らないかぎり「重量部」及び「重量%」を示す。

実施例 1

反応容器にジエチレングリコールモノブテレート100部を入れ、このものをかきまぜながら100℃に加熱した。次に下記の成分：

| | |
|-------------------|-------|
| スチレン | 24部 |
| n-ブチルメタクリレート | 28.8部 |
| 2-エチルヘキシルアクリレート | 80部 |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 13部 |
| アクリル酸 | 2部 |
| アゾビスイソブチロニトリル | 8部 |

を2時間かかつて100℃の反応容器内に滴下し

- 28 -

特開昭56-49759(8)

上記の方法で分散する方法などいずれの方法を用いてもよい。

さらにまた、必要に応じて酸触媒、消泡剤、表面調整剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えることもできる。また本発明の主旨を逸脱しない範囲で、セルローズ誘導体、エポキシ樹脂、各種のビニル系樹脂を加えて塗膜性能を改良してもよい。

以上に述べた本発明の水分散液被覆用組成物は、

① 水分散液であるため低粘度高固形分の組成物が得られ、その結果「タレ」及び「ワケ」現象を生じず塗膜作業性にすぐれている。

② 顔料分散性及び塗層液の流展性が良好である。

③ 水溶性重合体、乳化重合体を主体とする組成物に比べて、耐水性等の塗膜性能がまさっている。

④ 揮発成分は水が主体であるため、大気中

- 28 -

た。さらに同温度で8時間反応させた（以下、この反応工程を「工程1」という）。

次に上記反応によつて得られた生成物溶液中に下記の成分：

| | |
|-------------------|------|
| ハイドロキノン | 0.1部 |
| グリシジルメタクリレート | 0.7部 |
| テトラエチルアンモニウムブロマイド | 0.2部 |

を加えて100℃で8時間反応させた（以下、この反応工程を「工程2」という）。かくして樹脂濃度15%の透明なアクリル樹脂溶液が得られた。

次に上記アクリル樹脂溶液100部を120℃に加熱し、これに下記の成分：

| | |
|--------------------|------|
| スチレン | 8.8部 |
| n-ブチルアクリレート | 29部 |
| 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート | 10部 |
| アクリル酸 | 2.7部 |
| アゾビスイソブチロニトリル | 1部 |

- 30 -

の混合物（例価421）を2時間かけて滴下し、さらに120℃に1時間保つた後、ジエチレングリコールモノブチルエーテル5部にアゾビスイソバレロニトリル0.5部を溶解した溶液を1時間かけて滴下し、さらに120℃で8時間反応させた（以下、この反応工程を「工程8」という）。得られた反応生成物を70℃に冷却し、トリエチルアミン5.1部（反応生成物のカルボキシル基に対して1.0当量）を加えて中和し、水12.6部を加えて水分散化物を得た（以下、この水分散工程を「工程4」という）。

得られた水分散化物は固形分85%、粘度170センチポイズの乳白色を呈したアクリルグラフト共重合体の水分散化物であり、このアクリルグラフト共重合体の例価は28.4、ガラス転移温度は1.8℃であつた。またこの水分散化物中の揮発成分（分散媒体）における水の含有量は68%であ

り、このものを50℃で1ヶ月の貯蔵試験に供したが何ら凝集も沈殿も生じないで非常に安定であつた。

実施例 2～5

下記第1表に示す工程1～4の配合及び反応条件で実施例1と同様の方法で水分散化物を調製し、貯蔵試験に供した。

- 81 -

- 82 -

第 1 表

| 実施例 | | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------|-----------------------|---------------------|------|------|------|
| 工 程 1 | 層 成 | ジブレングリコールモノエチルエーテル | 100 | | |
| | | エチレングリコールモノメチルエーテル | | 80 | |
| | | エチレングリコールモノブチルエーテル | | 40 | |
| | | γ-ブタノール | | 80 | |
| | | プロピレングリコールモノメチルエーテル | | | 55 |
| | | プロピレングリコールモノエチルエーテル | | 20 | |
| | 単 量 体 組 成 | スチレン | | 80 | 27.5 |
| | | ビニルトルエン | 22.8 | | |
| | | エチルアクリレート | | | 45 |
| | | エチルメタクリレート | | | 22 |
| | | メチルメタクリレート | | | 15 |
| | | γ-ブチルアクリレート | | 51 | |
| | | γ-ブチルメタクリレート | 50 | - | |
| | | 2-エチルヘキシルメタクリレート | | 48.1 | |

- 83 -

特開昭56-49759(10)

| | | | | | | |
|-------------|-----------------------|--------------------|------|------|-----|------|
| 工 程 2 | 単 量 体 組 成 | ヒドロキシプロピルメタクリレート | | 1.5 | 1.5 | |
| | | N-ブトキシメチロールアクリルアミド | 2.5 | | | |
| | | アクリル酸 | | 4.1 | | 2 |
| | | メタクリル酸 | 0.5 | | 2.5 | |
| | | アノビスイソブチロニトリル | 2 | | | |
| | | ベンゾイルパーオキサイド | | | | 2 |
| | | 1-ブチルパーオキシベンゾエート | | 0.7 | | |
| | | 1-ブチルパーオキシオクトエート | | | 1.0 | |
| | | 反 応 温 度 | 100℃ | 120℃ | 凝 沈 | 100℃ |
| | | ハイドロキノン | | 0.2 | 0.1 | |
| | | モノメトキシハイドロキノン | 0.1 | | | |
| | | テトラエチルアンモニウムブロマイド | 0.2 | | | |
| | | テトラエチルアンモニウムクロライド | | 0.2 | | - |
| | | トリエチルアミン | | | 0.1 | |
| | | グリシジルメタクリレート | 0.7 | 2.5 | 0.7 | 1.0 |
| | | 反 応 温 度 | 100℃ | 120℃ | 凝 沈 | 100℃ |

| | | | | | | |
|-------------|-----------------------|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 工 程 2 | 単 量 体 組 成 | 工程2で得られた重合体溶液 | 120 | 155 | 104 | 124 |
| | | スチレン | | 2.5 | 10 | 9 |
| | | 1-ブチルアクリレート | 12.5 | | 16.8 | |
| | | 2-エチルヘキシルメタクリレート | | | | 3.5 |
| | | メチルメタクリレート | 10 | | | |
| | | ラウリルメタクリレート | 10 | | | |
| | | ヒドロキシエチルアクリレート | 5 | | | 5 |
| | | ヒドロキシエチルメタクリレート | | 5 | | |
| | | ヒドロキシプロピルメタクリレート | | | 5 | |
| | | アクリル酸 | 2.5 | 1.5 | 2.7 | 2.5 |
| | | アノビスイソブチロニトリル 〔()は追加量、以下同じ〕 | 1.0 (1.0) | | | |
| | | ベンゾイルパーオキサイド | | | | 0.4 (0.8) |
| | | 1-ブチルパーオキシベンゾエート | | 0.3 (0.8) | | |
| | | 1-ブチルパーオキシオクトエート | | | 0.7 (0.5) | |
| | | 反 応 温 度 | 100℃ | 120℃ | 凝 沈 | 100℃ |

特開昭56-49759(11)

| | | | | | | |
|-------------------------|-------------|-------------------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| 工 程 4 | 中 和 剤 | ジメチルアミノエタノール ()内は中和当量以下同じ | 2.09 (1.00) | | | 2.64 (0.60) |
| | | N-メチルモルホリン | | 2.60 (0.70) | | |
| | | トリエチルアミン | | | 4.18 (0.60) | |
| | 水 | | 118 | 126 | 138 | 138 |
| 工程8の単量体混合物の濃度 | | | 48.7 | 77.8 | 82.4 | 97.4 |
| 工程2で得られた重合体の濃度 | | | 0 | 19.9 | 15.8 | 11.5 |
| アクリルグラフト共重合体の濃度 | | | 19.5 | 28.6 | 88.7 | 28.7 |
| アクリルグラフト共重合体のガラス転移温度(℃) | | | 80.0 | 82.9 | -7.1 | 18.1 |
| 水分散化物の粘度(25℃、センチポイズ) | | | 70 | 75 | 128 | 98 |
| 水分散化物の固形分(%) | | | 88 | 85 | 88.0 | 88.0 |
| 水分散化物の揮発成分中の水の含有量(%) | | | 63.5 | 67.8 | 74.8 | 71.6 |
| 水分散化物の状態 | | | 乳白色 不透明 液体 | 同 左 | 同 左 | 同 左 |
| 水分散化物の安定性(50℃、1ヶ月) | | | 安 定 | 同 左 | 同 左 | 同 左 |

* 工程8において用いられる追加成分はそれぞれ工程1で用いられる成分5部に溶解して添加される。

実施例 6

下記成分：

| | |
|--|-------|
| スチレン | 2.5部 |
| n-ブチルメタクリレート | 8.0部 |
| エチルメタクリレート | 18.9部 |
| アクリル酸 | 0.4部 |
| ヒドロキシプロピルメタクリレート | 1.5部 |
| n-オクタメルカプタン | 0.8部 |
| ベンゾイルペオキサイド | 1.5部 |
| の混合物を加熱還流下のイソプロペノール100部中にかきまぜながら2時間かけて滴下し、さらに8時間加熱を続けた後、下記の成分： | |
| ハイドロキノン | 0.1部 |
| グリシジルメタクリレート | 0.7部 |
| トリエチルアミン | 0.1部 |
| の混合物を加えて8時間加熱反応を行なった。かくして樹脂濃度0.8のアクリル樹脂溶液が得られ | |

た。この溶液を加熱還流させながら下記の成分：

| | |
|----------------|------|
| スチレン | 2部 |
| n-ブチルアクリレート | 4部 |
| アクリル酸 | 2.5部 |
| ヒドロキシメチルアクリレート | 1.5部 |
| ベンゾイルペオキサイド | 0.5部 |

の混合物(濃度19.48)を2時間かけて滴下し、さらに1時間加熱を続けた後、イソプロペノール10部にベンゾイルペオキサイド0.5部を溶解した溶液を1時間かけて滴下し、さらに8時間加熱を行なった。かくして得られたアクリルグラフト共重合体の濃度は19.7、ガラス転移温度は42.9℃であつた。

次にこの共重合体溶液にジメチルアミノエタノール3.12部(カルボキシル基に対して1.0当量)を加え攪拌した後水12.7部を加え均一になるまで攪拌した。ついでこの溶液からイソプロペノール

ル90部を減圧蒸留によつて留去した。得られた
溶液は固形分40%、揮発成分中の水の含有量
84.6%、粘度(25℃)25センチポイズの乳
白色のアクリルグラフト共重合体の水分散化物で
あり、このものは50℃、1ヶ月の貯蔵におい
ても安定であつた。

比較例 1

下記成分：

| | |
|------------------|-------|
| スチレン | 28.5部 |
| α-ブチルメタクリレート | 15.6部 |
| α-ブチルアクリレート | 83.5部 |
| ヒドロキシプロピルメタクリレート | 17.2部 |
| アクリル酸 | 3.71部 |
| メタクリル酸 | 1.50部 |
| アゾビスイソブチロニトリル | 4.2部 |

の混合物を加熱還流下のエチレングリコールモノ
エチルエーテル17.5部及びα-ブチルアルコ-

- 39 -

一方、アクリル共重合体溶液を実施例4と同様
に4.8部のN-エチルモルホリンで中和した後水
を加えても均一な水分散化物は得られず、実用性
の無いものであつた。

比較例 2

比較例1で得られたアクリル共重合体溶液にα
-ブチノール/エチレングリコールモノメチルエ
ーテル=50部/50部の混合溶媒を追加して、
固形分85%で120センチポイズの粘度になる
ように調節した。このものの揮発成分中の水の含
有量は80%であつた。

- 41 -

特開昭56-49759(12)

ル17.5部の混合溶媒中に攪拌しながら2時間か
けて滴下した。さらに1時間加熱を続けた後、エ
チレングリコールモノメチルエーテル5部にアゾ
ビスイソバロニトリル0.5部を溶解した溶液を
1時間かけて滴下し、さらに8時間加熱を行なつ
た。得られたアクリル共重合体の酸価は88.7、
ガラス転移温度は82℃であつた。このアクリル
共重合体の溶液を70℃まで冷却し、N-エチル
モルホリン8部(カルボキシル基に対し1当量)
を加え攪拌した後、水188部を加えて均一にな
るまで攪拌した。得られた溶液は固形分85%、
粘度88000センチポイズの高粘度半透明液体
であつた。

この水溶液を実施例4で得られた水分散化物と
ほぼ同じ粘度(120センチポイズ)まで水希釈
したところ固形分28%の透明液体が得られ50
℃、10日間の貯蔵試験で、白色沈殿が生じた。

- 40 -

比較例 3

実施例5においてグリンジルメタクリレート
を付加する工程(工程2)を省略した以外は同様
に行なつた。得られた生成物は固形分85%、粘度
88センチポイズの乳白色液体が得られたが、こ
のものを50℃で貯蔵したところ10日後に白色
沈殿物が生じた。

比較例 4

下記成分：

| | |
|------------------|-------|
| スチレン | 20部 |
| α-ブチルメタクリレート | 44.9部 |
| ラウリルメタクリレート | 20部 |
| ヒドロキシエチルアクリレート | 10部 |
| アクリル酸 | 4.5部 |
| α-ブチルペーオキシベンゾエート | 2部 |

の混合物を120℃に加熱したメチルカルビト
ル100部中に攪拌しながら2時間かけて滴下し、

- 42 -

さらに8時間加熱を続けた。その後下記成分：

| | |
|-------------------|------|
| ハイドロキノン | 0.1部 |
| グリシジルアクリレート | 0.7部 |
| ナトラエテルアンモニウムブロマイド | 0.2部 |

の混合物を加え8時間加熱を行なった。得られた樹脂の硬さは82であつた。ついでこの樹脂溶液80部を120℃に加熱し、下記の成分：

| | |
|------------------|------|
| ステレン | 10部 |
| n-ブタジエン | 40部 |
| N-ブトキシメチルアクリルアミド | 10部 |
| ε-ブタジエン | 1.2部 |

の混合物を2時間かけて滴下し、さらに1時間加熱を続けた後、メチルセルロース10部にε-ブタジエン0.5部を溶解した溶液を1時間かけて滴下し、さらに8時間加熱を行なった。得られた樹脂の硬さは130であつた。この樹脂溶液を70℃に冷却し、ジメチルエタノール

- 43 -

ナトラエテルアンモニウムブロマイド 0.2部の混合物を加えて8時間加熱を行なった。得られた樹脂の硬さは80であつた。この樹脂溶液100部を加熱減圧させ下記の成分：

| | |
|------------------|------|
| ステレン | 15部 |
| n-ブタジエン | 24部 |
| ヒドロキシプロピルメタクリレート | 8部 |
| メタクリル酸 | 3.0部 |
| ε-ブタジエン | 1部 |

の混合物を2時間かけて滴下し、さらに1時間加熱を続けた後、メチルセルロース5部にε-ブタジエン0.5部を溶解した溶液を1時間かけて滴下し、さらに8時間加熱を行なった。得られた樹脂の硬さは87であつた。この樹脂溶液を70℃まで冷却し、トリエタールアミン6.8部（カルボキシル基に対し0.6当量）を加え中和し、水12.4部を加えて均一になるまで

- 45 -



特開昭56-49759(13)

ールアミン20.6部（カルボキシル基に対し1.0当量）を中和し、水18.4部を加えて均一になるまで攪拌した。得られた溶液は固形物85%、粘度70センチポイズの白色液体であり、50℃で10日間の貯蔵試験で沈殿を生じた。

比較例 5

下記の成分：

| | |
|----------------|-------|
| ステレン | 80部 |
| n-ブタジエン | 43.7部 |
| ヒドロキシエチルアクリレート | 15部 |
| アクリル酸 | 10.6部 |
| アジビスイソブチロニトリル | 2部 |

の混合物を加熱減圧下のメチルセルロース100部中に攪拌しながら2時間かけて滴下し、さらに8時間加熱を続けた。その後、下記の成分：

| | |
|--------------|------|
| ハイドロキノン | 0.1部 |
| グリシジルメタクリレート | 0.7部 |

- 44 -

攪拌した。

得られた溶液は固形物85%、粘度18000センチポイズの半透明高粘度液体であり、50℃で10日間の貯蔵試験でブリン状になつた。

比較例 6

比較例5で得られた硬さ85の樹脂をトリエタールアミン10.5部（カルボキシル基に対して1.0当量）で中和し、水を加えて固形物85%としたものは粘度75000センチポイズの透明な高粘度液体であり、50℃、1ヶ月の貯蔵試験において著しく増加した。

比較例 7

反応容器中に水770部、過硫酸アンモニウム1.9部および Triton X-200 (Kohjin & Hoechst 社のノニオン界面活性剤) 2.2部を加え95℃に加熱する。このものに下記の成分：

| | |
|------|------|
| ステレン | 860部 |
|------|------|

- 48 -

| | |
|---------------------------------------|------|
| n-ブチルメタクリレート | 600部 |
| ヒドロキシプロピルメタクリレート | 216部 |
| アクリル酸 | 24部 |
| 過硫酸アンモニウム | 5部 |
| Triton X-200 | 22部 |
| Triton X-305 (Noam & Co. 社のアニオン界面活性剤) | 52部 |
| 水 | 648部 |

の混合物を8時間にわたって滴下し、その間内容物を95℃に維持する。ついで反応物を85℃に冷却し、ジメチルエタノールアミン6部と水49部を添加する。得られた生成物は44~45%の固形分と50センチボイズの粘度を有する安定したミルク状の白色分散液が得られた。

実施例 7

実施例1~6で得られた水分散化物を用いて下記表2に示す配合（重量部）によつて本発明の水分散型塗膜用組成物を調製した。得られた塗料

特開昭56-49759(14)

組成物は水で希釈してFord Cup #4(25℃)で40秒に粘度を調整した。ついでこのものをりん酸亜鉛処理鋼板上にスプレー塗布し160℃で30分間焼付を行なつた。得られた硬化塗膜の性能試験結果を後記第4表に示す。

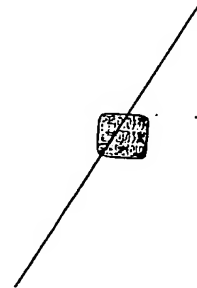


図 2

- 48 -

表 2

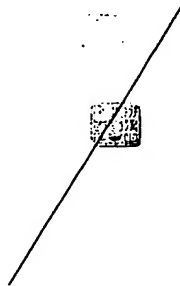
| 塗料組成物 系 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------|-------------|-----|------|------|------|------|------|
| 使用する水分散化物の実施例系 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 水分散化物の使用量（固形分として） | | 70 | 100 | 85 | 70 | 70 | 65 |
| *1 ア ミ ノ 油 脂 | サイマル 800 | | | | | | 25 |
| | サイマル 808 | 80 | | | | | |
| | サイマル 870 | | | | 80 | | |
| | スミマール M66B | | | 15 | | | |
| | ユーパン XJ-120 | | | | | 80 | |
| ルチル型チタン白 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| パラトルエンスルホン酸 | | 1 | | | | | |
| エチレングリコールモノエチルエーテル | | 10 | 5 | 10 | | 10 | |
| 固 形 分（%） | | 56 | 50 | 52 | 57 | 54 | 62 |
| 乾燥成分中の水含有量（%） | | 67 | 63.6 | 67.1 | 71.2 | 72.5 | 79.6 |
| 塗料組成物の安定性（50℃、1ヶ月貯蔵） | | 安定 | 安定 | 安定 | 安定 | 安定 | 安定 |

- 49 -

比 較 例 8

特開昭56-49759(15)

比較例1～7で得られた水溶性物もしくは水分
 可溶物を用いて下記第8表に示す配合（重量部）
 によつて塗料組成物を調製し、このものを水で希
 釈して Ford Cup No. 4（25℃）で40秒に
 粘度を測定した。ついでこのものを実例7と同
 様の方法で乾燥し得られた硬化塗膜の性能試験結
 果を下記第4表に示す。



- 20 -

第 8 表

| 塗料組成物 名 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|------------------|------------------|------------|-------------------|
| 使用する水性化物の比較例名 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 |
| 同上の使用量（固形分として） | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| サイマル808 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| メチルメタクリレート | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| エチレングリコールモノエーテル | 100 | 88 | 10 | 10 | 100 | 100 | 100 | 50 |
| 固 形 分（％） | 46 | 50 | 58 | 57 | 45 | 52 | 59 | 25 |
| 乾燥成分中の水含有量（％） | 44.5 | 27 | 67.6 | 62.3 | 41.8 | 52.9 | 9.8 | 80 |
| 塗料組成物の安定性 （50℃で貯蔵） | 10日 で2層 に分離 | 20日 で2層 に分離 | 10日 で3層 に分離 | 同 左 | 20日 でプリ ン状 | 25日 でプリ ン状 | 1ヶ月 安 定 | 10日 で2層 に分離 |

・ 1 サイマル808、808、870：American Cyanamid 社のメラミン樹脂、
 スミマル M66B：住友化学株式会社のメラミン樹脂、
 ユーパン-XU-120：三井東圧株式会社のメラミン、

- 51 -

特開昭56-49759(16)

表 4

| 資料組成物 名 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----------------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|----|-----------|----|----|-----------|
| ワヤ油生油界面活性率 (%) | 35 | 35 | 40 | 35 | 40 | 35 | 35 | 35 | 35 | 25 | 35 | 25 | 40 | 15 |
| タレ油生油界面活性率 (%) | 45 | 40 | 45 | 50 | 45 | 50 | 35 | 37.5 | 40 | 40 | 40 | 30 | 45 | 20 |
| 元 沢 (60° 減面反射率) | 90 | 95 | 95 | 95 | 95 | 92 | 91 | 93 | 85 | 75 | 92 | 93 | 86 | 80 |
| 耐 水 性 0.2 (80℃, 80日間) | 変・化 なし | 同 左 | 同 左 | 同 左 | 同 左 | 同 左 | 同 左 | 同 左 | 同 左 | 8D | 変・化 なし | 8D | 8D | 変・化 なし |

* 2 A S J A D - 714 - 56に基づいて行なった。

- 52 -

昭 61 3. 17 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第124710号(特開昭56-49759号、昭和56年5月6日発行 公開特許公報56-498号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

| Int. Cl. 4 | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|--------------------|------|--------------------|
| C09D 3/127 5/02 | | 6516-4] 6516-4] |

- (1) 明細書7頁15行目の「重合体に」を、「重合体溶液中で」と訂正する。
- (2) 同11頁1～2行目の「上配反応中にゲル化が生じないように、」を削除する。
- (3) 同11頁6～10行目の「セロソルブ系溶媒・・・(中略)・・・ブチルカルビトールなど)」を、

「エチレングリコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル(例えばノチル、エチル、ブチルエーテルなど)、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル(例えばノチル、エチル、ブチルエーテルなど)」と訂正する。

- (4) 同11頁16行目～12頁10行目の「アクリルアルコールなど)、・・・(中略)・・・上配反応に使される触媒としては、」を、
「オクチルアルコールなど)、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類(例えばノチル、エチル、ブチルエーテルなど)、ジプロピレングリコール、ジプロピ

手 続 補 正 書

昭和60年12月18日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第124,710号

2. 発明の名称

水分散型被覆用組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (140) 関西ペイント株式会社

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日 本 自 転 車 会 館
氏 名(8078)弁理士 小田島 平 吉

電 話 585-2256

外 3 号

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり

レングリコールモノアルキルエーテル(例えばノチル、エチル、ブチルエーテルなど)が単独又は混合して使用することができる。

上記アクリル系重合体にグリシジル基含有不飽和単量体を反応させる際の触媒としては、」と訂正する。

- (5) 同15頁10行目の「量体の具体例」を、「量体およびその重合に用い得る触媒の具体例」と訂正する。

- (6) 同19頁11～12行目の「(d)・・・(中略)・・・クロロブレン、」を削除する。

- (7) 同19頁13行目の「(e)」を、「(d)」と訂正する。

- (8) 同24頁1行目の「50℃」を、「70℃」と訂正する。

- (9) 同28頁6～7行目の「ビニル系樹脂」を、「ビニル系アクリル系樹脂」と訂正する。

- (10) 同41頁2行目の「4.8部」のすぐ後に、「[(カルボキシル基に対して0.6当量)]」を加入する。

昭 61 3. 17 発行

(11) 同 4 6 頁 6 行目の「競価 8. 5」を、「競価 5
8. 7」と訂正する。

以上

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**